

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-282941

(43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 2002-087711

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 27.03.2002

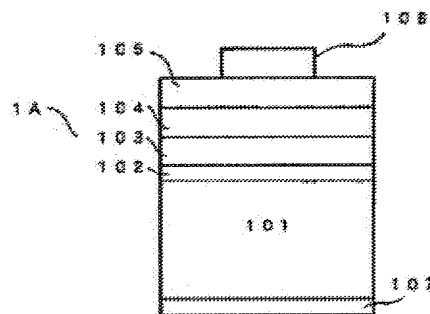
(72)Inventor : UDAGAWA TAKASHI

## (54) BORON PHOSPHIDE SEMICONDUCTOR LED AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To solve the problem that when a light emitting part is formed that uses as a barrier layer a low-resistance n-type or p-type boron phosphide semiconductor layer for an LED having a boron phosphide semiconductor layer as a configuration layer, a current for activating the device, which is induced by good electrical conductivity of the barrier layer, moves from the feeding point to the barrier layer onto the light emitting layer in a way of a short.

**SOLUTION:** A boron phosphide semiconductor LED provided with a light emitting part with a DH structure is so adapted that its first barrier layer has a refractive index larger than that of a III group nitride semiconductor making up a light emitting layer and is comprised of an indirect transition-type boron phosphide semiconductor of a first conduction type to which impurities are added that produce a second conduction type, and its second barrier layer has a refractive index larger than that of the group III nitride semiconductor making up the light emitting layer and is comprised of an indirect transition-type boron phosphide semiconductor of the second conduction type to which impurities are added that produce the first conduction type.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]The 1st barrier layer that consists of a Lynn-ized boron system semiconductor layer of the 1st conduction type on the surface of a crystal substrate, A luminous layer which consists of a group III nitride semiconductor layer of the 1st or 2nd conduction type, In the Lynn-ized boron system semiconductor light emitting diode provided with a light-emitting part of a pn junction type double different-species (double hetero) structure where the 2nd barrier layer that consists of a Lynn-ized boron system semiconductor layer of the 2nd conduction type was laminated one by one, and was constituted, The 1st barrier layer has a refractive index more than a group III nitride semiconductor which constitutes a luminous layer, And it comprises an indirect transition type Lynn-ized boron system semiconductor of the 1st conduction type that added an impurity which brings about the 2nd conduction type, The Lynn-ized boron system semiconductor light emitting diode comprising an indirect transition type Lynn-ized boron system semiconductor of the 2nd conduction type that added an impurity in which the 2nd barrier layer has a refractive index more than a group III nitride semiconductor which constitutes a luminous layer, and brings about the 1st conduction type.

[Claim 2]The 1st conduction type a n type impurity which brings about the 2nd conduction type that the 2nd conduction type is an n form in p form, and is added to the 1st barrier layer An II group of a periodic table of the elements, The Lynn-ized boron system semiconductor light emitting diode according to claim 1 using as an II group or an IV group element p type impurities which bring about the 1st conduction type that is used as group IV or a VI group element, and is added to the 2nd barrier layer.

[Claim 3]The 2nd conduction type is a p form in n form, and the 1st conduction type uses as an II group of a periodic table of the elements, or an IV group element p type impurities which bring about the 2nd conduction type added to the 1st barrier layer, And the Lynn-ized boron system semiconductor light emitting diode according to claim 1 using as an II group, group IV, or a VI group element a n type impurity which brings about the 1st conduction type added to the 2nd barrier layer.

[Claim 4]The Lynn-ized boron system semiconductor light emitting diode according to claim 2 or 3, wherein a n type impurity is at least one sort chosen from silicon (Si), tin (Sn), sulfur (S), selenium (Se), a tellurium (Te), and magnesium (Mg).

[Claim 5]The Lynn-ized boron system semiconductor light emitting diode according to claim 2 or 3, wherein p type impurities are at least one sort chosen from carbon (C), silicon (Si), beryllium (Be), zinc (Zn), cadmium (Cd), and mercury (Hg).

[Claim 6]The Lynn-ized boron system semiconductor light emitting diode given in any 1 paragraph of Claims 1-5, wherein carrier concentration of the 1st barrier layer and the 2nd barrier layer is the range of  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} - 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

[Claim 7]The 1st barrier layer that consists of a Lynn-ized boron system semiconductor layer of the 1st conduction type on the surface of a crystal substrate by the organometal chemistry gaseous phase depositing (MOCVD) method, A luminous layer which consists of a group III nitride semiconductor layer of the 1st or 2nd conduction type, . Lamine the 2nd barrier layer that consists of a Lynn-ized boron system semiconductor layer of the 2nd conduction type one by one. In a manufacturing method of the Lynn-ized boron system semiconductor light emitting diode provided with a light-emitting part of a pn junction type double different-species (double hetero) structure, A process of adding an impurity which consists of indirect transition type Lynn-ized boron system semiconductors of the 1st conduction type that has a refractive index more than a group III nitride semiconductor which constitutes a luminous layer for the 1st barrier layer, and brings the 2nd conduction type to this 1st barrier layer, It constitutes from a indirect transition type Lynn-ized boron system semiconductor of the 2nd conduction type that has a refractive index more than a group III nitride semiconductor which constitutes a luminous layer for the 2nd barrier layer, And a manufacturing method of the Lynn-ized boron system semiconductor light emitting diode possessing a process of adding an impurity which brings the 1st conduction type to this 2nd barrier layer.

[Claim 8]The 1st conduction type a n type impurity which brings about the 2nd conduction type that the 2nd conduction type is an n form in p form, and is added to the 1st barrier layer An II group of a periodic table of the elements, A manufacturing method of the Lynn-ized boron system semiconductor light emitting diode according to claim 7 using as an II group or an IV group element p type impurities which bring about the 1st conduction type that is used as group IV or a VI group element, and is added to the 2nd barrier layer.

[Claim 9]The 2nd conduction type is a p form in n form, and the 1st conduction type uses as an II group of a periodic table of the elements, or an IV group element p type impurities which bring about the 2nd conduction type added to the 1st barrier layer, And a manufacturing method of the Lynn-ized boron system semiconductor light emitting diode according to claim 7 using as an II group, group IV, or a VI group element a n type impurity which brings about the 1st

conduction type added to the 2nd barrier layer.

[Claim 10] A manufacturing method of the Lnn-ized boron system semiconductor light emitting diode according to claim 8 or 9, wherein a n type impurity is at least one sort chosen from silicon (Si), tin (Sn), sulfur (S), selenium (Se), a tellurium (Te), and magnesium (Mg).

[Claim 11] A manufacturing method of the Lnn-ized boron system semiconductor light emitting diode according to claim 8 or 9, wherein p type impurities are at least one sort chosen from carbon (C), silicon (Si), beryllium (Be), zinc (Zn), cadmium (Cd), and mercury (Hg).

[Claim 12] A manufacturing method of the Lnn-ized boron system semiconductor light emitting diode given in any 1 paragraph of Claims 7-11 to which carrier concentration of the 1st barrier layer and the 2nd barrier layer is characterized by being the range of  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  -  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the Lnn-ized boron system semiconductor light emitting diode provided with the light-emitting part of a pn junction type double different-species (double hetero) structure which comprises the 1st and 2nd barrier layers that consist of a Lnn-ized boron system semiconductor layer, and a luminous layer which consists of group III nitride semiconductor layers, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the Lnn-ized boron system semiconductor layer which contains boron (B) and Lnn (P) as a composing element is used for the stratum functionale for constituting various light emitting devices. For example, the Lnn-ized boron (BP) of a monomer typical as a Lnn-ized boron system semiconductor is in a blue laser diode (LD). It is used as a contact (contact) layer for forming the ohmic (Ohmic) electrode of p form with low contact resistance (refer to JP,H10-242567,A). It is used as a buffer layer for constituting the light emitting diode (LED) which brings about luminescence of short wavelength, such as near-ultraviolet or blue (refer to U.S. Pat. No. 6,069,021 item). n form of wideband gap (wide bandgap) nature and the Lnn-ized boron layer of p form which make the band gap in a room temperature about 3 electron volts (unit: eV) are used as a barrier (clad) layer which constitutes the light-emitting part of different-species (hetero) joining structure.

[0003]Conventionally, on the substrate which consists of single crystal materials, the Lnn-ized boron system semiconductor layer for constituting a light emitting device mainly depends on a vapor-phase-epitaxy means, and is formed. In a substrate material, for example A silicon (Si) single crystal (silicon) (refer to the above-mentioned U.S. Pat. No. 6,069,021 item) and silicon carbide (SiC) (refer to JP,H10-242569,A), Gallium phosphide (GaP) (refer to JP,H10-242568,A) and gallium nitride (GaN) (refer to JP,H10-247745,A) are found. moreover -- as a vapor-phase-epitaxy means -- hydride (hydride) vapor phase growth (J. -- Crystal Growth -- 25/25 (1974)) Refer to the 193-196 page or the organometal chemistry gaseous phase depositing (MOCVD) method (Inst.Phys.Conf.Ser. and No.129 (refer to IOP Publishing Ltd. (UK, 1993) and 157-162 pages) is indicated.)

[0004]For example, if it depends on a hydride vapor-phase-epitaxy means, although it will be influenced by conditions, such as forming temperature, it is carried out that any Lnn-ized boron layer of n form or the conduction type of p form can grow. And it is supposed that n form Lnn-ized boron layer of  $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  or  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  and high carrier concentration is obtained for example. For example, the p type layer of the low resistance of  $5 - 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  is also obtained (refer to above-mentioned J.Crystal Growth, 25/25 (1974), and 193-196 pages). The Lnn-ized boron system semiconductor material of low resistance can be suitably used, for example as a contact layer for ohmic electrodes with this high carrier concentration.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the light emitting diode which, on the other hand, uses the Lnn-ized boron system semiconductor layer as a composition layer, If the light-emitting part which uses n form of the above low resistance or the Lnn-ized boron system semiconductor layer of p form as a barrier (clad) layer is formed, a cause is carried out to the good conductivity of a barrier layer, and the current (element operating current) for operating an element may circulate from the feeding point simplistically to a barrier layer and a luminous layer. If simplistic circulation of such element operating current occurs, it will not come to make the whole field of a luminous layer diffuse element operating current uniformly, and luminescence will become [ being obtained from the field where \*\*\*\* limitation of / near the feeding point / was carried out, and ]. That is, if it does not come to obtain luminescence but it is spread from a luminous layer at large, it has interfered with obtaining the light emitting diode of high luminescence intensity.

[0006]This invention is what was made that the problem in the above-mentioned conventional technology should be conquered. In a light emitting diode, the composition of the light-emitting part which used for the barrier layer n form or the Lnn-ized boron system semiconductor layer of p form conductivity which has career (electron or electron hole) concentration convenient for diffusing element operating current uniformly superficially is shown. The Lnn-ized boron system semiconductor light emitting diode provided with the light-emitting part which consists of composition which can diffuse luminescence optically simultaneously is provided.

[0007]

[Means for Solving the Problem]Namely, the 1st barrier layer which this invention becomes from the Lnn-ized boron system semiconductor layer of the 1st conduction type on the surface of (1) crystal substrate, A luminous layer which consists of a group III nitride semiconductor layer of the 1st or 2nd conduction type, In the Lnn-ized boron system semiconductor light emitting diode provided with a light-emitting part of a pn junction type double different-species

(double hetero) structure where the 2nd barrier layer that consists of a Linn-ized boron system semiconductor layer of the 2nd conduction type was laminated one by one, and was constituted, The 1st barrier layer has a refractive index more than a group III nitride semiconductor which constitutes a luminous layer, And it comprises a indirect transition type Linn-ized boron system semiconductor of the 1st conduction type that added an impurity which brings about the 2nd conduction type, The Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode comprising a indirect transition type Linn-ized boron system semiconductor of the 2nd conduction type that added an impurity in which the 2nd barrier layer has a refractive index more than a group III nitride semiconductor which constitutes a luminous layer, and brings about the 1st conduction type.

The 1st conduction type a n type impurity which brings about the 2nd conduction type that the 2nd conduction type is an n form in p form, and is added to the 1st barrier layer (2) An II group of a periodic table of the elements, The Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode given in the above (1) using as an II group or an IV group element p type impurities which bring about the 1st conduction type that is used as group IV or a VI group element, and is added to the 2nd barrier layer.

(3) The 2nd conduction type is a p form in n form, and the 1st conduction type uses as an II group of a periodic table of the elements, or an IV group element p type impurities which bring about the 2nd conduction type added to the 1st barrier layer, And the Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode given in the above (1) using as an II group, group IV, or a VI group element a n type impurity which brings about the 1st conduction type added to the 2nd barrier layer.

(4) The above (2), wherein a n type impurity is at least one sort chosen from silicon (Si), tin (Sn), sulfur (S), selenium (Se), a tellurium (Te), and magnesium (Mg), or the Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode given in (3).

(5) The above (2), wherein p type impurities are at least one sort chosen from carbon (C), silicon (Si), beryllium (Be), zinc (Zn), cadmium (Cd), and mercury (Hg), or the Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode given in (3).

(6) The above (1) for which carrier concentration of the 1st barrier layer and the 2nd barrier layer is characterized by

being the range of  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  -  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  thru/or the Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode given in any 1 paragraph of (5).

(7) The 1st barrier layer that consists of a Linn-ized boron system semiconductor layer of the 1st conduction type on the surface of a crystal substrate by the organometal chemistry gaseous phase depositing (MOCVD) method, A luminous layer which consists of a group III nitride semiconductor layer of the 1st or 2nd conduction type, . Laminate the 2nd barrier layer that consists of a Linn-ized boron system semiconductor layer of the 2nd conduction type one by one. In a manufacturing method of the Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode provided with a light-emitting part of a pn junction type double different-species (double hetero) structure, A process of adding an impurity which consists of indirect transition type Linn-ized boron system semiconductors of the 1st conduction type that has a refractive index more than a group III nitride semiconductor which constitutes a luminous layer for the 1st barrier layer, and brings the 2nd conduction type to this 1st barrier layer, It constitutes from a indirect transition type Linn-ized boron system semiconductor of the 2nd conduction type that has a refractive index more than a group III nitride semiconductor which constitutes a luminous layer for the 2nd barrier layer, And a manufacturing method of the Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode possessing a process of adding an impurity which brings the 1st conduction type to this 2nd barrier layer.

The 1st conduction type a n type impurity which brings about the 2nd conduction type that the 2nd conduction type is an n form in p form, and is added to the 1st barrier layer (8) An II group of a periodic table of the elements, A manufacturing method of the Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode given in the above (7) using as an II group or an IV group element p type impurities which bring about the 1st conduction type that is used as group IV or a VI group element, and is added to the 2nd barrier layer.

(9) The 2nd conduction type is a p form in n form, and the 1st conduction type uses as an II group of a periodic table of the elements, or an IV group element p type impurities which bring about the 2nd conduction type added to the 1st barrier layer, And a manufacturing method of the Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode given in the above (7) using as an II group, group IV, or a VI group element a n type impurity which brings about the 1st conduction type added to the 2nd barrier layer.

(10) A manufacturing method of the Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode the above (8), wherein a n type impurity is at least one sort chosen from silicon (Si), tin (Sn), sulfur (S), selenium (Se), a tellurium (Te), and magnesium (Mg), or given in (9).

(11) A manufacturing method of the Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode the above (8), wherein p type impurities are at least one sort chosen from carbon (C), silicon (Si), beryllium (Be), zinc (Zn), cadmium (Cd), and mercury (Hg), or given in (9).

(12) A manufacturing method of the Linn-ized boron system semiconductor light emitting diode the above (7) for which carrier concentration of the 1st barrier layer and the 2nd barrier layer is characterized by being the range of  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  -  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  thru/or given in any 1 paragraph of (11). It comes out.

[0008]

[Embodiment of the Invention]. With the Linn-ized boron system semiconductor of this invention, include boron and Linn as a composing element. for example,  $B_{\alpha} \text{aluminum}_{\beta} \text{Ga}_{\gamma} \text{In}_{1-\alpha-\beta-\gamma} \text{P}_{1-\delta} \text{As}_{\delta}$  ( $0 < \alpha \leq 1$ ,  $0 \leq \beta < 1$ ,  $0 \leq \gamma < 1$ ,  $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$ ,  $0 \leq \delta < 1$ ) -- moreover -- for example, It is  $B_{\alpha} \text{aluminum}_{\beta} \text{Ga}_{\gamma} \text{In}_{1-\alpha-\beta-\gamma} \text{P}_{1-\delta} \text{N}_{\delta}$  ( $0 < \alpha \leq 1$ ,  $0 \leq \beta < 1$ ,  $0 \leq \gamma < 1$ ,  $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$ ,  $0 \leq \delta < 1$ ). With the light-emitting part which consists of double different-species (double

hetero:DH) structure of this invention. It is a part which bears luminescence of a light emitting diode which has the pn junction of the double hetero structure which comprises a luminous layer which consists of a group III nitride semiconductor layer pinched by the two-layer barrier layer and these barrier layers which consists of an n form and a Lynn-ized boron system semiconductor layer of p form. In this invention, the thing of the 2nd conduction type of the 1st barrier layer and another side is called the 2nd barrier layer for the thing of one 1st conduction type between two barrier layers which do the operation "confines" a career in a luminous layer. The 1st conduction type and 2nd conduction type are mutually reverse. For example, if the 1st conduction type is used as n form, the 2nd conduction type will be a p form. If the 1st conduction type is used as p form, the 2nd conduction type will be an n form. the conduction type of the Lynn-ized boron system semiconductor layer -- the usual hole (Hall) evaluation-of-effectiveness method or capacity-voltage (C-V) -- it depends on law etc. and can distinguish.

[0009]The 1st and 2nd barrier layers and luminous layers concerning this invention depend on vapor-phase-epitaxy means, such as the MOCVD method, and can be formed. It is in a MOCVD vapor-phase-epitaxy means, and 750 \*\* - 1200 \*\* are suitable as growing temperature of the Lynn-ized boron system semiconductor layer. In the elevated temperature over 1200 \*\*, since polymer Lynn-ized boron, such as  $B_6P$  and  $B_{13}P_2$ , becomes is easy to be formed, it becomes inconvenient for obtaining the Lynn-ized boron system semiconductor layer homogeneous in presentation (J. refer to Am.Ceramic Soc., 47 (1) and (1964), 44 - 46 pages). In the Lynn-ized boron system semiconductor layer, the low resistive layer which fully has conductivity in the undoped state can be formed. However, suppose that the Lynn-ized boron system semiconductor layer which has the carrier concentration which adds the impurity with which the career which exists at high concentration can be compensated electrically (compensation) (doping), and for which it dares to be suitable as a barrier layer in the undoped state is obtained in this invention. To n form Lynn-ized boron system semiconductor layer, the impurity made to generate the acceptor (acceptor) is specifically added, the donor (donor) who exists so much in the state of undoped (undope) is compensated electrically, and the n type semiconductor layer of the carrier concentration for which it asks is obtained. The impurity made to generate a donor is added to p form Lynn-ized boron system semiconductor layer, the acceptor which exists so much in the undoped state is compensated electrically, and the p type semiconductor layer of the carrier concentration for which it asks is obtained. That is, the impurity which brings about conduction type (= the 2nd conduction type) contrary to the 1st conduction type is added, and the Lynn-ized boron system semiconductor layer of the 1st conduction type to which carrier concentration was reduced is obtained. The impurity which gives conduction type (= the 1st conduction type) contrary to the 2nd conduction type is doped, and the Lynn-ized boron system semiconductor layer of the 2nd conduction type to which carrier concentration was reduced is obtained. However, even if it dopes an impurity, the original conduction type of the Lynn-ized boron system semiconductor layer is not changed.

[0010]In this invention, the carrier concentration of using preferably as the 1st or 2nd barrier layer is the Lynn-ized boron system semiconductor layer of the range of  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  -  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . First of all, the necessity of compensating this as the concentration of the career which remains in the undoped state is high concentration, and doping a lot of impurities for considering it as low carrier concentration is imminent. If an impurity is doped so much exceeding solubility, generating of the sludge which becomes considering the impurity as a subject will be caused, and it will become inconvenient for obtaining the Lynn-ized boron system semiconductor layer which is excellent in surface surface smoothness. Therefore, a best policy carries out doping of the impurity concerning this invention under the film formation condition of the Lynn-ized boron system semiconductor layer from which the comparatively low Lynn-ized boron system semiconductor layer of carrier concentration is primarily obtained in the undoped state. If it carries out from viewpoints of the ease of control of the doping quantity of an impurity, etc., the film formation condition which gives the carrier

concentration about  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  -  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  about in the undoped state is preferred. The carrier concentration of the Lynn-ized boron system semiconductor layer in a undoped state is changed depending on the forming temperature and the feeding ratio in the case of growth of the Lynn-ized boron system semiconductor layer, and what is called a V/III ratio. Especially the carrier concentration can depend on change of forming temperature, and can be changed a lot. The forming temperature which obtains the desirable carrier concentration in the above-mentioned undoped state is 1000 \*\* \*\*25 \*\* in general in boron triethyl ( $C_2H_5$ ) ( $_3B$ ) / phosphine ( $PH_3$ ) / hydrogen ( $H_2$ ) system-of-reaction ordinary pressure

MOCVD means. Irrespective of the existence of doping, the carrier concentration of the Lynn-ized boron system semiconductor layer depends on a usual Hall effect measuring method or the C-V method etc., and can be measured.

[0011]As a typical n type impurity, there is an element belonging to group IV and the VI group of a periodic table of the elements to the Lynn-ized boron system semiconductor layer. For example, silicon (Si) and tin (Sn) can be illustrated as an IV group element, and sulfur (S), selenium (Se), a tellurium (Te), etc. can be illustrated as a VI group element. An IV group element like the Lynn-ized boron system semiconductor about a group III-V semiconductor. It is supposed that it works as a both sexes (amphoteric) impurity (Ikoma intelligent refer to collaboration, "a guide to basic physical properties of a compound semiconductor" (September 10, 1991, Baifukan Issue First edition), and 35 pages, Toshiaki Ikoma). for making an IV group element act as a n type impurity -- the forming temperature of the Lynn-ized boron system semiconductor layer -- about 1000 \*\* or less -- a good result will be obtained if it is low temperature comparatively. It is in Lynn-ized boron (BP) typical as a Lynn-ized boron system semiconductor, and magnesium (Mg) which is a group II element is used as an impurity which brings about the Lynn-ized boron semiconductor layer of n form. Mg added at the time of the vapor phase epitaxy of the Lynn-ized boron semiconductor layer is based on forming boron and a volatile compound, and generates the hole (vacancy) of a lot of boron in a same layer. It depends on a phosphorus atom occupying this boron hole, and n form career (donor) is generated as a result.

[0012]As typical p type impurities, there is an element belonging to the II group and group IV of a periodic table of the elements to the Lynn-ized boron system semiconductor layer. For example, carbon (C) and silicon (Si) can be illustrated

as an IV group element. In order to be in the IV group element which is an amphoteric and to obtain the operation as p type impurities, it is suitable to make forming temperature of the Linn-ized boron system semiconductor layer into the elevated temperature over about 1000 °C. Beryllium (Be), zinc (Zn), cadmium (Cd), and mercury (Hg) can be illustrated as a group II element. These group II elements become convenient for avoiding generating of the donor ingredient based on the phosphorus atom which cannot form boron and a volatile compound easily, therefore occupies a boron hole unlike magnesium (Mg). In the Linn-ized boron system semiconductor layer of the 1st or 2nd conduction type, two or more sorts of impurities which bring about the 2nd or 1st conduction type, respectively may be added. It is more important than the kind of impurity to make the range suitable as the above-mentioned barrier layer store carrier concentration.

[0013] In addition, suppose making carrier concentration into the range suitable as the above-mentioned barrier layer that a barrier layer is constituted from a Linn-ized boron system semiconductor layer of a refractive index higher than the group III nitride semiconductor which makes a luminous layer by this invention. This composition found from the refractive index pinches the luminous layer of a big refractive index by the barrier layer of a smaller refractive index. It differs from the composition of the conventional light-emitting part which presupposes at a luminous layer luminescence "is shut up" up (refer to the Teramoto \*\*\*\*, "semiconductor device introduction" (March 30, 1995, Baifukan Issue First edition), and 125 pages). If it depends on the composition of this invention, will make the suitable range store the carrier concentration of a barrier layer, will control conductivity, and circulation of the simplistic element operating current to a luminous layer will be barred, and you depend on the size relation of a refractive index, and are made to extend luminescence of a luminous layer superficially. That is, a luminous region can be extended and it becomes convenient for obtaining LED with high luminescence intensity. The refractive index of gallium nitride (GaN) and indium nitride (InN) to make the gallium nitride indium ( $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ) incidentally used for bringing about luminescence of short wavelength from the former respectively. It is 2.5 and 2.9 (refer to the above-mentioned "semiconductor device introduction" and 28 pages).

[0014] The probability of the radiative recombination of a transited [ indirectly ] type semiconductor is extraordinarily low as compared with transited [ directly ] type it (refer to the above-mentioned "semiconductor device introduction", 111 - 112 pages). Therefore, the luminous intensity emitted even if it is insufficient "to shut up" up of luminescence to a luminous layer from the relation of a refractive index and the career of a \*\*\*\*\* barrier layer is excited becomes very weak. That is, if a barrier layer is constituted from a transited [ indirectly ] type Linn-ized boron system semiconductor layer, secondary luminescence other than luminescence from the luminous layer for which it asks can be controlled, and the advantage which can constitute LED which brings about luminescence which is excellent in monochromaticity will be born. For example, n form or the Linn-ized boron (BP) of p form and a BAIP mix crystal, a BGaP mix crystal, a BNP mix crystal, or a BAsP mix crystal can be illustrated as a transited [ indirectly ] type Linn-ized boron system semiconductor material which becomes suitable to constitute a barrier layer. The  $\text{B}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{P}$  mix crystal etc. which make the mixed crystal ratio of BP not less than 90% can be illustrated. The refractive index ( $\eta$ ) of Linn-ized boron and the wavelength dependency of an extinction coefficient ( $\kappa$ ) which were acquired using the general spectrum ellipsometer are illustrated to drawing 1. The refractive index ( $=\eta$ ) of the Linn-ized boron layer in the wavelength of 450.3 nm is 3.12,

and the extinction coefficient ( $=\kappa$ ) has become  $2.93 \times 10^{-3}$ . moreover — the grating constant of the Linn-ized boron of a sphalerite crystal form is about 4.538 Å (refer to the above-mentioned "semiconductor device introduction" and 28 pages) — gallium nitride (GaN: grating constant  $\approx 4.510$  Å) of a cubic sphalerite type [ it ] — abbreviated — it is equivalent. From this, if a barrier layer is constituted from a BP layer of a monomer, a good GaN system luminous layer with few crystal defects based on lattice misfit can be brought about.

[0015] As for a barrier layer, it is more desirable than the group III nitride semiconductor which makes a luminous layer to constitute 0.1 eV or more of band gaps from a Linn-ized boron system semiconductor layer preferably made into 0.2-eV or more size. For example, the example which constitutes a barrier layer from a Linn-ized boron layer of the monomer of the 1st or 2nd conduction type that sets the band gap in a room temperature to about 3.0 eV can be given to the luminous layer which consists of a gallium nitride indium (GaInN) mix crystal which sets the band gap in a room temperature to 2.7 eV. The advantage which can constitute the barrier layer which serves as a convenient window (window) layer is to penetrate luminescence from a luminous layer from the big Linn-ized boron layer of such a band gap to the exterior. ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) — it is in the  $3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$  system-of-reaction ordinary pressure MOCVD method, and BP layer of wideband gap nature can be formed by \*\*\*\*(ing) and choosing membrane formation speed and a V/III ratio like the above. The band gap of the transited [ indirectly ] type Linn-ized boron system semiconductor is called for using the wavelength dependency of the product value ( $= 2$  and  $\eta-\kappa$ ) of a refractive index and an extinction coefficient ("III-V fellows semiconductor mixed crystal" (Showa 63(1988) October 25, Corona Publishing Issue First edition 1st printing) refer to 83 - 90 pages).

[0016] The Linn-ized boron system semiconductor layer concerning this invention is provided on the substrate which consists of single crystals. As a single crystal material which can be used as a substrate, oxide single crystals, such as silicon (silicon), gallium phosphide (GaP), gallium arsenide (GaAs), gallium nitride (GaN), and sapphire (alpha-aluminum  $2\text{O}_3$  single crystal), can be illustrated. Although the direction of the crystal face which makes the surface of a substrate is unquestioned, it is preferred that it is the crystal face orientation where it is exposed of the crystal face or the crystal face which is in agreement with the interval of the crystal face which constitutes the Linn-ized boron system semiconductor layer which makes the 1st barrier layer intersects the surface. If a conductive substrate is used, an ohmic nature electrode can be formed in the rear face of a substrate, and LED can be constituted simple. As a 1st embodiment of this invention, the {111}-silicon single crystal of p form which makes the surface {111} crystal faces is used as a substrate. The 1st barrier layer that becomes the surface from p form Linn-ized boron which sets a refractive index to 3.1. The luminous layer which consists of transited [ directly ] type GaInN which sets a refractive index to 2.6, and the 2nd barrier layer that consists of n form Linn-ized boron which sets a refractive index to 3.1 are made to laminate one

by one, and the example which constitutes the light-emitting part of pn junction type DH structure from these each class can be given.

[0017]The 1st barrier layer that consists of a p form Lynn-ized boron layer which doped silicon, depended on the electric compensation effect, and adjusted carrier concentration to the above-mentioned suitable range on p form silicon single crystal board as an example of a 2nd embodiment of this invention, An n form  $Ga_xIn_{1-x}N$  luminous layer and the 2nd barrier layer that consists of an n form Lynn-ized boron layer which doped beryllium (Be) and was stored by the suitable range in carrier concentration are made to laminate one by one, and the example which constitutes a light-emitting part from those layers can be given.

[0018]The 1st barrier layer that consists of an n form Lynn-ized boron layer which doped zinc, depended on the electric compensation effect, and adjusted carrier concentration to the above-mentioned suitable range on the conductive silicon single crystal board of n form as an example of a 3rd embodiment of this invention, An n form  $Ga_xIn_{1-x}N$  luminous layer and the 2nd barrier layer that consists of a p form Lynn-ized boron layer which doped tin (Sn) and was stored by the suitable range in carrier concentration are made to laminate one by one, The example which constitutes a light-emitting part, arranges an ohmic (Ohmic) electrode and constitutes LED from those layers a substrate rear and on the 2nd barrier layer can be given.

[0019]

[Function]The 1st barrier layer that consists of a Lynn-ized boron system indirect semiconductor layer of the 1st conduction type that added the impurity of the 2nd conduction type opposite to the 1st conduction type, and adjusted carrier concentration moderately, Or the 2nd barrier layer that consists of a Lynn-ized boron system indirect semiconductor layer of the 2nd conduction type that added the impurity of the 1st conduction type opposite to the 2nd conduction type, and adjusted carrier concentration moderately, Element operating current is circulated isotropic and it has the operation which controls simplistic circulation to the luminous layer which is directly under the feeding point of element operating current. It has the operation which controls secondary luminescence from other than a luminous layer.

[0020]

[Example](The 1st working example) In the 1st working example, the case where LED1A possessing the light-emitting part of pn junction type DH structure which has the section structure shown in drawing 2 is produced is made into an example, and the contents of this invention are explained concretely.

[0021]In constituting LED1A, silicon (Si) single crystal which has p{111} of type crystal face with a boron (B) dope was used for the substrate 101. the surface top of the substrate 101 -- ( $C_2H_2$ ) -- the buffer layer 102 including boron and Lynn

was grown up at 450 \*\* by the  $3B/PH_3/H_2$  system-of-reaction ordinary pressure (abbreviated atmospheric pressure) MOCVD method. The thickness of the buffer layer 102 could be about 20 nm.

[0022]It depended on the above-mentioned MOCVD means, and p form Lynn-ized boron (BP) layer of a silicon (Si) dope was made to laminate at 1000 \*\* on the buffer layer 102 as the 1st barrier layer 103 of the 1st conduction type (the 1st working example p form). Disilane ( $Si_2H_6$ )-hydrogen mixed gas was used for the raw material of silicon. Silicon which is an amphoteric was doped to the 1st barrier layer 103 as an impurity which gives the 2nd conduction type (the 1st working example n form) in order to still act as donor impurities at the temperature of 1000 \*\*. the carrier concentration (mainly hole concentration) of undoped p form Lynn-ized boron layer into which the addition of silicon was grown up at 1000 \*\*

-- about -- taking an example by being  $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  -- about -- it adjusted so that the carrier concentration (mainly concentration of electrons) of  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  might be given. Therefore, the effectual carrier concentration of the 1st

barrier layer 103 became abbreviation  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . The thickness of the 1st barrier layer 103 could be about 320 nm which gives the reflectance of about 40% to the blue glow which shall be about 440 nm in wavelength. The refractive index of p form Lynn-ized boron layer which makes the 1st barrier layer 103 was about 3.14 in the wavelength of 440 nm. The band gap in the room temperature searched for from the wavelength distribution of a refractive index and an extinction coefficient was set to about 3.1 eV.

[0023]On the 1st barrier layer 103 of the 1st conduction type, the n form luminous layer 104 which consists of gallium nitride indium ( $Ga_xIn_{1-x}N$ :0  $\leq$  X  $\leq$  1) of a wurtzite crystal form was laminated. The luminous layer 104 formed the temperature of the substrate 101 as 800 \*\* by trimethylgallium ( $CH_3$ ) ( $_3Ga$ ) / trimethylindium ( $CH_3$ ) ( $_3In$ ) / ammonia ( $NH_3$ ) / the hydrogen ( $H_2$ ) system-of-reaction ordinary pressure MOCVD method. The indium (In) presentation ( $=1-X$ ) of  $Ga_xIn_{1-x}N$  which makes the luminous layer 104, In order to make it in agreement [ the grating constant of an a-axis ], it was set as the interval (\*\*3.20A) of the {111} crystal faces of the Lynn-ized boron (BP) which intersects the surface of the 1st barrier layer 103 of a ground 0.10 (= 10%). The refractive index of  $Ga_xIn_{1-x}N$  which makes the luminous layer 104 was about 2.8, and the band gap was about 2.8 eV. The thickness of the n form luminous layer 104 could be about 45 nm. Existence of Lynn (P) diffused from the 1st barrier layer 103 side was observed in the inside of the luminous layer 104 from the ultimate analysis which depends on a general secondary ion mass analysis method (SIMS). It was considered are based on not stationing in particular the interlayer for capturing Lynn or boron diffused from a barrier layer to a luminous layer in the luminous layer which consists of the 1st barrier layer that consists of a Lynn-ized boron system semiconductor layer, and a group III nitride semiconductor layer, and the middle.

[0024]It depended on the above-mentioned MOCVD means at 975 \*\* succeedingly, and n form Lynn-ized boron (BP) layer of the zinc (Zn) dope was made to laminate on the luminous layer 104 as the 2nd barrier layer 105 of the 2nd conduction type (the 1st working example n form). Dimethyl zinc ( $CH_3$ ) ( $_2Zn$ )-hydrogen mixed gas was used for the zincky



addition raw material. the carrier concentration (mainly concentration of electrons) of undoped n form Lynn-ized boron layer into which the zincky addition was grown up at 975 \*\* -- about -- taking an example by being  $6 \times 10^{18-3} \text{ cm}^{-3}$  -- about -- it adjusted so that the carrier concentration (mainly hole concentration) of  $1 \times 10^{18-3} \text{ cm}^{-3}$  might be given.

Therefore, the effectual carrier concentration of the 2nd barrier layer 105 became abbreviation  $5 \times 10^{18-3}$ . The thickness of the 2nd barrier layer 105 could be about 320 nm equivalent to the thickness of the 1st barrier layer 103. The refractive index of n form Lynn-ized boron layer which makes the 2nd barrier layer 105 was about 3.13 in the wavelength of 440 nm. The forbidden band in the room temperature searched for from the wavelength distribution of a refractive index and an extinction coefficient was set to about 3.0 eV.

[0025]Next, the surface electrode 106 which consists of three-layer layered structure of Au-germanium / nickel (nickel) / Au which used the side in contact with the same layer 105 as gold and a germanium (Au-germanium) alloy film was formed in the center section of the surface of the 2nd barrier layer 105 of n form. The surface electrode 106 which serves as the plinth (pad) electrode for connection was used as the circular electrode which shall be about 120 micrometers in diameter. To the approximately whole area of the rear face of p form Si single crystal substrate 101, the ohmic electrode which consists of aluminum (aluminum) as the rear electrode 107 has been arranged. The thickness of aluminum vacuum evaporation film could be about 2 micrometers. LED1A provided with the light-emitting part of the pn junction type DH structure which pinched the n form luminous layer 104 by p form and the 1st and 2nd barrier layers 103 and 105 of n form consisted of this.

[0026]When conduction of the actuating current of 20 mA (mA) was carried out between the surface electrode 106 and the rear electrode 107 in the forward direction, the violet band light which shall be about 440 nm in wavelength from LED1A was emitted. Since all of the 1st and 2nd barrier layers were constituted from a low indirect transition type Lynn-ized boron layer of radiative-recombination probability, secondary luminescence other than the above-mentioned main luminescence was not accepted, but turned into luminescence which is excellent in monochromaticity. Since the band gap and the refractive index constituted a barrier layer and the 2nd barrier layer that has arranged luminescence especially in the direction taken out to the exterior from the 1st working example using big Lynn-ized boron rather than the luminous layer, From the nearsightedness field emission image, it was checked that the luminous region is covering the approximately whole area of the luminous layer 104 except the projection area of the surface electrode 106. Extension of the luminous region would be attained, and also the luminosity in a chip (chip) state which depends on the window (window) effect of the 2nd barrier layer 105, and is measured using a common integrating sphere will be a 9-mcd (mcd), and LED1A of high luminescence intensity will be provided. forward voltage (however, forward current = 20 mA) -- about -- it is 3.6V and reverse voltage (however, reverse current = 10microA) became more than 5V. Forward voltage increased by about 0.5v as compared with LED which makes a barrier layer undoped BP layer which does not add the impurity concerning this invention.

[0027](The 2nd working example) In the 2nd working example, the case where LED of pn junction type DH structure is constituted using the 1st barrier layer and 2nd barrier layer that make conduction type opposite is made into an example, and the contents of this invention are concretely explained to be the 1st above-mentioned working example.

[0028]Although conduction type differs, it is the same as that of what was shown in drawing 2. [ of the section structure of the composition layer of LED concerning the 2nd working example ]

[0029]In constituting LED concerning the 2nd working example, the silicon single crystal which has {111} sides with n form which doped Lynn (P) was used for the substrate. the surface top of a substrate -- ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) -- the buffer layer including boron

and Lynn was grown up at 400 \*\* by the  $3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$  system-of-reaction ordinary pressure (abbreviated atmospheric pressure) MOCVD method. The thickness of the buffer layer could be about 12 nm.

[0030]It depended on the above-mentioned MOCVD means, and n form Lynn-ized boron (BP) layer of the zinc (Zn) dope was made to laminate at 975 \*\* on a buffer layer as the 1st barrier layer of the 1st conduction type (the 2nd working example n form). Dimethyl zinc ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>Zn)- $\text{H}_2$  mixed gas was used for the zincky addition raw material. the carrier concentration (mainly concentration of electrons) of undoped n form Lynn-ized boron layer into which the zincky addition was grown up at 975 \*\* -- about -- taking an example by being  $6 \times 10^{18-3} \text{ cm}^{-3}$  -- about -- it adjusted so that the carrier

concentration (mainly hole concentration) of  $1 \times 10^{18-3} \text{ cm}^{-3}$  might be given. Therefore, the effectual carrier concentration of the 1st barrier layer became abbreviation  $5 \times 10^{18-3}$ . The thickness of the 1st barrier layer could be about 320 nm which gives the reflectance of about 40% to the blue glow which shall be about 440 nm in wavelength. The refractive index of n form Lynn-ized boron layer which makes the 1st barrier layer was about 3.14 in the wavelength of 440 nm. The forbidden band in the room temperature searched for from the wavelength distribution of a refractive index and an extinction coefficient was set to about 3.1 eV.

[0031]On the 1st [ of the 1st conduction type ] barrier layer, n form luminous layer which consists of the same  $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$  as the 1st working example was laminated by the means of the description in the 1st above-mentioned working example.

[0032]After terminating growth of a luminous layer with suspending supply to the MOCVD growth oven of  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ , promptly, it changed to those gallium raw materials and indium raw materials, and circulation of  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$  and  $\text{PH}_3$  was started. Temperature up of the temperature of a silicon single crystal board was carried out to 1000 \*\* at the speed of 800 to about 90 \*\*/m simultaneously with the start of the circulation. From this, the 2nd barrier layer of the 2nd

conduction type (the 2nd working example p form) that doped tin (Sn) was formed, carrying out temperature up of the temperature of a substrate. Tetramethyl tin ( $\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ ) was used for the addition raw material of tin. the carrier concentration (mainly hole concentration) of undoped p form Lynn-ized boron layer into which the addition of tin was grown up at 1000 \*\* -- about -- taking an example by being  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  -- about -- it adjusted so that the carrier concentration (mainly concentration of electrons) of  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  might be given. Therefore, the effectual carrier

concentration of the 2nd barrier layer became abbreviation  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . The thickness of the 2nd barrier layer could be about 320 nm equivalent to the thickness of the 1st barrier layer. The refractive index of p form Lynn-ized boron layer which makes the 2nd barrier layer was about 3.13 in the wavelength of 440 nm. The forbidden band in the room temperature searched for from the wavelength distribution of a refractive index and an extinction coefficient was set to about 3.0 eV.

[0033]The surface electrode which consists of three-layer layered structure of Au-Zn/nickel/Au which used the side in contact with a same layer as gold and a zinc (Au-Zn) alloy film was provided in the center section of the surface of the 2nd barrier layer of p form. The surface electrode which serves as the pedestal electrode for connection was used as the circular electrode which shall be about 150 micrometers in diameter. To the approximately whole area of the rear face of n form Si single crystal substrate, the ohmic electrode which consists of aluminum as a rear electrode has been arranged. The thickness of aluminum vacuum evaporation film could be about 2 micrometers. LED provided with the light-emitting part of the pn junction type DH structure which pinched n form luminous layer by n form and the 1st and 2nd barrier layers of p form consisted of this.

[0034]When conduction of the 20-mA actuating current was carried out between the surface electrode and the rear electrode in the forward direction, the violet band light which shall be about 440 nm in wavelength from LED was emitted. Since the both sides of the 1st and 2nd barrier layers were constituted from a transited [ indirectly ] type Lynn-ized boron layer, luminescence secondary in addition to the above-mentioned main luminescence was not observed. In the 2nd working example, about 45-nm Lynn-ized boron layer grew in the process in which temperature up is carried out to about 850 \*\* from 800 \*\*. Evaporation of indium (In) from the  $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$  luminous layer at the time of temperature up was controlled by this BP thin film layer, and effect was taken by obtaining the luminous wavelength of a schedule by it. In the 2nd working example, since the 2nd barrier layer that has arranged luminescence as well as the 1st working example in the direction taken out to the exterior was constituted from a luminous layer using Lynn-ized boron with a big refractive index, it was checked from the nearsightedness field emission image that the luminous region is covering the approximately whole area of a luminous layer excluding the projection area of the surface electrode. extension of a luminous region is attained -- \*\*\*\* -- the 2nd barrier layer arranged in addition in the direction which takes out luminescence to the exterior being constituted from a luminous layer using the big Lynn-ized boron of a band gap, and having made it penetrate luminescence efficiently, [ sake and ] The luminosity in the chip state measured using a common integrating sphere serves as 9mcd, and LED of high luminescence intensity will be provided. forward voltage (however, forward current = 20 mA) -- about -- it is 3.5V and reverse voltage (however, reverse current = 10microA) became more than 5V. Forward voltage increased by about 0.5v as compared with LED which makes a barrier layer undoped BP layer which does not add the impurity concerning this invention.

[0035]

[Effect of the Invention]Effect is taken to bring about the Lynn-ized boron system semiconductor light emitting diode of high luminescence intensity which is excellent in the monochromaticity of luminescence.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a figure showing the refractive index of the Lynn-ized boron layer, and the wavelength dependency of an extinction coefficient.

[Drawing 2] It is a mimetic diagram showing the section structure of LED concerning the 1st working example and the 2nd working example of this invention.

[Description of Notations]

1A LED

101 Crystal substrate

102 Buffer layer

103 The 1st barrier layer

104 Luminous layer

105 The 2nd barrier layer

106 Surface electrode

107 Rear electrode

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-282941  
(P2003-282941A)

(43) 公開日 平成15年10月3日 (2003.10.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C 5 F 0 4 1

B

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-87711(P2002-87711)

(22) 出願日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 宇田川 隆

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電

工株式会社研究開発センター内

(74) 代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

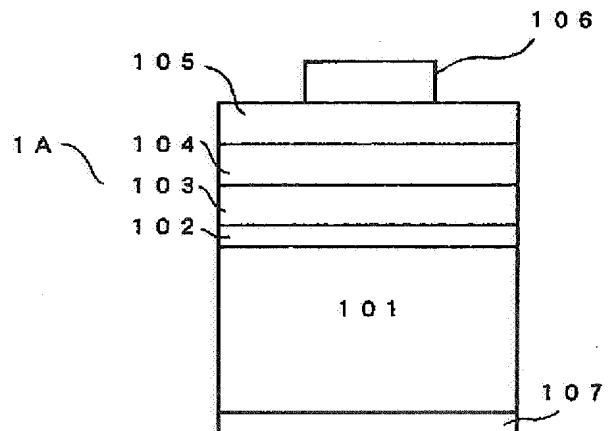
Fターム(参考) 5F041 AA03 CA04 CA23 CA33 CA34  
CA40 CA49 CA53 CA56 CA57  
CA65

(54) 【発明の名称】 リン化硼素系半導体発光ダイオードおよびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】リン化硼素系半導体層を構成層とする発光ダイオードにおいて、低抵抗のn形またはp形のリン化硼素系半導体層を障壁層とする発光部を形成すると、障壁層の良好な導電性に誘因されて、素子を動作させるための電流が、給電点から障壁層及び発光層へ短絡的に流通する問題を解決する。

【解決手段】DH構造の発光部を備えたリン化硼素系半導体発光ダイオードにおいて、第1の障壁層を、発光層を構成するIII族窒化物半導体以上の屈折率を有し、且つ第2の伝導形をもたらす不純物を添加した第1の伝導形の間接遷移型のリン化硼素系半導体から構成し、第2の障壁層を、発光層を構成するIII族窒化物半導体以上の屈折率を有し、且つ第1の伝導形をもたらす不純物を添加した第2の伝導形の間接遷移型のリン化硼素系半導体から構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶基板の表面上に、第1の伝導形のリン化硼素系半導体層からなる第1の障壁層と、第1または第2の伝導形のⅢⅢ族窒化物半導体層からなる発光層と、第2の伝導形のリン化硼素系半導体層からなる第2の障壁層とが順次積層されて構成されたpn接合型の二重異種（ダブルヘテロ）構造の発光部を備えたリン化硼素系半導体発光ダイオードに於いて、第1の障壁層が、発光層を構成するⅢⅢ族窒化物半導体以上の屈折率を有し、且つ第2の伝導形をもたらず不純物を添加した第1の伝導形の間接遷移型のリン化硼素系半導体から構成され、第2の障壁層が、発光層を構成するⅢⅢ族窒化物半導体以上の屈折率を有し、且つ第1の伝導形をもたらず不純物を添加した第2の伝導形の間接遷移型のリン化硼素系半導体から構成されることを特徴とするリン化硼素系半導体発光ダイオード。

【請求項2】第1の伝導形がp形で第2の伝導形がn形であり、第1の障壁層に添加する第2の伝導形をもたらずn形不純物を元素周期律表のⅢⅢ族、ⅣⅣ族またはⅤⅤ族元素とし、且つ、第2の障壁層に添加する第1の伝導形をもたらずp形不純物をⅢⅢ族またはⅣⅣ族元素とすることを特徴とする請求項1に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオード。

【請求項3】第1の伝導形がn形で第2の伝導形がp形であり、第1の障壁層に添加する第2の伝導形をもたらずp形不純物を元素周期律表のⅢⅢ族またはⅣⅣ族元素とし、且つ、第2の障壁層に添加する第1の伝導形をもたらずn形不純物をⅢⅢ族、ⅣⅣ族またはⅤⅤ族元素とすることを特徴とする請求項1に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオード。

【請求項4】n形不純物が、珪素（Si）、錫（Sn）、硫黄（S）、セレン（Se）、テルル（Te）およびマグネシウム（Mg）から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項2または3に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオード。

【請求項5】p形不純物が、炭素（C）、珪素（Si）、ベリリウム（Be）、亜鉛（Zn）、カドミウム（Cd）および水銀（Hg）から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項2または3に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオード。

【請求項6】第1の障壁層および第2の障壁層のキャリア濃度が、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の範囲であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオード。

【請求項7】有機金属化学的気相堆積（MOCVD）法により、結晶基板の表面上に、第1の伝導形のリン化硼素系半導体層からなる第1の障壁層と、第1または第2の伝導形のⅢⅢ族窒化物半導体層からなる発光層と、第2の伝導形のリン化硼素系半導体層からなる第2の障壁層とを順次積層する、pn接合型の二重異種（ダブル

ヘテロ）構造の発光部を備えたリン化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法に於いて、第1の障壁層を、発光層を構成するⅢⅢ族窒化物半導体以上の屈折率を有する第1の伝導形の間接遷移型のリン化硼素系半導体から構成し、且つ該第1の障壁層に第2の伝導形をもたらず不純物を添加する工程と、第2の障壁層を、発光層を構成するⅢⅢ族窒化物半導体以上の屈折率を有する第2の伝導形の間接遷移型のリン化硼素系半導体から構成し、且つ該第2の障壁層に第1の伝導形をもたらず不純物を添加する工程とを具備することを特徴とするリン化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法。

【請求項8】第1の伝導形がp形で第2の伝導形がn形であり、第1の障壁層に添加する第2の伝導形をもたらずn形不純物を元素周期律表のⅢⅢ族、ⅣⅣ族またはⅤⅤ族元素とし、且つ、第2の障壁層に添加する第1の伝導形をもたらずp形不純物をⅢⅢ族またはⅣⅣ族元素とすることを特徴とする請求項7に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法。

【請求項9】第1の伝導形がn形で第2の伝導形がp形であり、第1の障壁層に添加する第2の伝導形をもたらずp形不純物を元素周期律表のⅢⅢ族またはⅣⅣ族元素とし、且つ、第2の障壁層に添加する第1の伝導形をもたらずn形不純物をⅢⅢ族、ⅣⅣ族またはⅤⅤ族元素とすることを特徴とする請求項7に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法。

【請求項10】n形不純物が、珪素（Si）、錫（Sn）、硫黄（S）、セレン（Se）、テルル（Te）およびマグネシウム（Mg）から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項8または9に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法。

【請求項11】p形不純物が、炭素（C）、珪素（Si）、ベリリウム（Be）、亜鉛（Zn）、カドミウム（Cd）および水銀（Hg）から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項8または9に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法。

【請求項12】第1の障壁層および第2の障壁層のキャリア濃度が、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の範囲であることを特徴とする請求項7ないし11のいずれか1項に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リン化硼素系半導体層からなる第1および第2の障壁層と、ⅢⅢ族窒化物半導体層からなる発光層とから構成されるpn接合型の二重異種（ダブルヘテロ）構造の発光部を備えたリン化硼素系半導体発光ダイオードとその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、硼素（B）とリン（P）とを

10

20

30

40

50

構成元素として含むリン化硼素系半導体層は、種々の発光素子を構成するための機能層に利用されている。例えば、リン化硼素系半導体として代表的な単量体のリン化硼素(BP)は青色のレーザダイオード(LED)にあって、接触抵抗の低いp形のオーミック(Ohmic)電極を形成するためのコンタクト(contact)層として利用されている(特開平10-242567号公報参照)。また、近紫外或いは青色等の短波長の発光をもたらす発光ダイオード(LED)を構成するための緩衝層として用いられている(米国特許6,069,021号参照)。また、室温での禁止帯幅を約3エレクトロンボルト(単位:eV)とするワイドバンドギャップ(wide band gap)性のn形及びp形のリン化硼素層は、異種(hetero)接合構造の発光部を構成する障壁(クラッド)層として利用されている。

【0003】発光素子を構成するためのリン化硼素系半導体層は、従来より、単結晶材料からなる基板上に主に気相成長手段に依り形成されている。基板材料には、例えば珪素(Si)単結晶(シリコン)(上記の米国特許6,069,021号参照)や炭化珪素(SiC)(特開平10-242569号公報参照)、リン化ガリウム(GaP)(特開平10-242568号公報参照)、窒化ガリウム(GaN)(特開平10-247745号公報参照)が知られている。また、気相成長手段としては、ハイドライド(hydride)気相成長法(J. Crystal Growth, 25/25(1974)、193~196頁参照)、或いは有機金属化学的気相堆積(MOCVD)法(Inst. Phys. Conf. Ser., No. 129(IOP Publishing Ltd. (UK, 1993)、157~162頁参照)が開示されている。

【0004】例えば、ハイドライド気相成長手段に依れば、成膜温度等の条件に左右されるものの、n形またはp形の何れの伝導形のリン化硼素層も成長が可能であるとされている。しかも、例えば、 $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  或いは  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  と高いキャリア濃度のn形リン化硼素層が得られるとされる。また、例えば、 $5 \sim 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の低抵抗のp形層も得られている(上記のJ. Crystal Growth, 25/25(1974)、193~196頁参照)。この高キャリア濃度で低抵抗のリン化硼素系半導体材料は、例えばオーミック電極用のコンタクト層として好適に利用できる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】反面、リン化硼素系半導体層を構成層とする発光ダイオードにおいて、上記の様な低抵抗のn形またはp形のリン化硼素系半導体層を障壁(clad)層とする発光部を形成すると、障壁層の良好な導電性に誘因されて、素子を動作させるための電流(素子動作電流)が、給電点から障壁層及び発光層へ短絡的に流通する場合がある。このような素子動作電

流の短絡的な流通が発生すれば、素子動作電流を発光層の全般の領域に万遍なく拡散させるに至らず、発光は、給電点の近傍の極く限定された領域から得られるだけとなる。即ち、発光層全般から発光を得るに至らず、しいては、高い発光強度の発光ダイオードを得るに支障を来している。

【0006】本発明は、上記の従来技術に於ける問題点を克服すべくなされたもので、発光ダイオードにおいて、素子動作電流を平面的に均等に拡散するに好都合なキャリア(電子または正孔)濃度を有する、n形またはp形導電性のリン化硼素系半導体層を、障壁層に用いた発光部の構成を提示する。また同時に、光学的に発光を拡散できる構成からなる発光部を備えたリン化硼素系半導体発光ダイオードを提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、

(1) 結晶基板の表面上に、第1の伝導形のリン化硼素系半導体層からなる第1の障壁層と、第1または第2の伝導形のIII族窒化物半導体層からなる発光層と、第2の伝導形のリン化硼素系半導体層からなる第2の障壁層とが順次積層されて構成されたpn接合型の二重異種(ダブルヘテロ)構造の発光部を備えたリン化硼素系半導体発光ダイオードに於いて、第1の障壁層が、発光層を構成するIII族窒化物半導体以上の屈折率を有し、且つ第2の伝導形をもたらず不純物を添加した第1の伝導形の間接遷移型のリン化硼素系半導体から構成され、第2の障壁層が、発光層を構成するIII族窒化物半導体以上の屈折率を有し、且つ第1の伝導形をもたらず不純物を添加した第2の伝導形の間接遷移型のリン化硼素系半導体から構成されることを特徴とするリン化硼素系半導体発光ダイオード。

(2) 第1の伝導形がp形で第2の伝導形がn形であり、第1の障壁層に添加する第2の伝導形をもたらずn形不純物を元素周期律表のII族、IV族またはVI族元素とし、且つ、第2の障壁層に添加する第1の伝導形をもたらずp形不純物をII族またはIV族元素とすることを特徴とする上記(1)に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオード。

(3) 第1の伝導形がn形で第2の伝導形がp形であり、第1の障壁層に添加する第2の伝導形をもたらずp形不純物を元素周期律表のII族またはIV族元素とし、且つ、第2の障壁層に添加する第1の伝導形をもたらずn形不純物をII族、IV族またはVI族元素とすることを特徴とする上記(1)に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオード。

(4) n形不純物が、珪素(Si)、錫(Sn)、硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)およびマグネシウム(Mg)から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記(2)または(3)に記載のリン化硼素系半導体発光ダイオード。

(5) p形不純物が、炭素(C)、珪素(Si)、ベリリウム(Be)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)および水銀(Hg)から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記(2)または(3)に記載のリニ化硼素系半導体発光ダイオード。

(6) 第1の障壁層および第2の障壁層のキャリア濃度が、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲であることを特徴とする上記(1)ないし(5)のいずれか1項に記載のリニ化硼素系半導体発光ダイオード。

(7) 有機金属化学的気相堆積(MOCVD)法により、結晶基板の表面上に、第1の伝導形のリニ化硼素系半導体層からなる第1の障壁層と、第1または第2の伝導形のIII族窒化物半導体層からなる発光層と、第2の伝導形のリニ化硼素系半導体層からなる第2の障壁層とを順次積層する、pn接合型の二重異種(ダブルヘテロ)構造の発光部を備えたリニ化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法に於いて、第1の障壁層を、発光層を構成するIII族窒化物半導体以上の屈折率を有する第1の伝導形の間接遷移型のリニ化硼素系半導体から構成し、且つ該第1の障壁層に第2の伝導形をもたす不純物を添加する工程と、第2の障壁層を、発光層を構成するIII族窒化物半導体以上の屈折率を有する第2の伝導形の間接遷移型のリニ化硼素系半導体から構成し、且つ該第2の障壁層に第1の伝導形をもたす不純物を添加する工程とを具備することを特徴とするリニ化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法。

(8) 第1の伝導形がp形で第2の伝導形がn形であり、第1の障壁層に添加する第2の伝導形をもたすn形不純物を元素周期律表のIII族、IV族またはVI族元素とし、且つ、第2の障壁層に添加する第1の伝導形をもたすp形不純物をIII族またはIV族元素とすることを特徴とする上記(7)に記載のリニ化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法。

(9) 第1の伝導形がn形で第2の伝導形がp形であり、第1の障壁層に添加する第2の伝導形をもたすp形不純物を元素周期律表のIII族またはIV族元素とし、且つ、第2の障壁層に添加する第1の伝導形をもたすn形不純物をIII族、IV族またはVI族元素とすることを特徴とする上記(7)に記載のリニ化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法。

(10) n形不純物が、珪素(Si)、錫(Sn)、硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)およびマグネシウム(Mg)から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記(8)または(9)に記載のリニ化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法。

(11) p形不純物が、炭素(C)、珪素(Si)、ベリリウム(Be)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)および水銀(Hg)から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記(8)または(9)に記載のリニ化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法。

(12) 第1の障壁層および第2の障壁層のキャリア濃度が、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲であることを特徴とする上記(7)ないし(11)のいずれか1項に記載のリニ化硼素系半導体発光ダイオードの製造方法。である。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明のリニ化硼素系半導体とは、硼素とリンとを構成元素として含む、例えば $B_{1-\alpha}Al_{\beta}Ga_{\gamma}In_{1-\alpha-\beta-\gamma}P_{1-\delta}As_{\delta}$  ( $0 < \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 1$ 、 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$ 、 $0 \leq \delta < 1$ )、また例えば、 $B_{1-\alpha}Al_{\beta}Ga_{\gamma}In_{1-\alpha-\beta-\gamma}P_{1-\delta}N_{\delta}$  ( $0 < \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 1$ 、 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$ 、 $0 \leq \delta < 1$ )である。また、本発明の二重異種(double hetero:DH)構造からなる発光部とは、n形及びp形のリニ化硼素系半導体層からなる2層の障壁層とそれら障壁層に挟まれたIII族窒化物半導体層からなる発光層とから構成されるダブルヘテロ構造のpn接合を有する、発光ダイオードの発光を担う部位である。本発明では、発光層にキャリアを「閉じ込める」作用を及ぼす2つの障壁層の内、一方の第1の伝導形のを第1の障壁層、他方の第2の伝導形のを第2の障壁層と呼称する。第1の伝導形と第2の伝導形は、互いに逆である。例えば、第1の伝導形をn形とすれば、第2の伝導形はp形である。また、第1の伝導形をp形とすれば、第2の伝導形はn形である。リニ化硼素系半導体層の伝導形は、通常のホール(Hall)効果測定法或いは容量-電圧(C-V)法等に依り判別できる。

【0009】本発明に係わる第1及び第2の障壁層並びに発光層はMOCVD法等の気相成長手段に依り形成することができる。MOCVD気相成長手段にあって、リニ化硼素系半導体層の成長温度としては、 $750^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ が適する。 $1200^{\circ}\text{C}$ を越える高温では、B、P、B<sub>2</sub>P<sub>3</sub>等の多量体リニ化硼素が形成され易くなるため、組成的に均質なリニ化硼素系半導体層を得るに不都合となる(J. Am. Ceramic Soc., 47(1)(1964)、44~46頁参照)。リニ化硼素系半導体層では、アンドープ状態で十分に導電性を有する低抵抗層を形成できる。しかし本発明では、敢えて、アンドープ状態で高濃度で存在するキャリアを電氣的に補償(compensation)できる不純物を添加(doping)して、障壁層として適するキャリア濃度を有するリニ化硼素系半導体層を得ることとする。具体的には、n形リニ化硼素系半導体層に対しては、アクセプタ(acceptor)を発生させる不純物を添加して、アンドープ(undoped)状態で多量に存在するドナー(donor)を電氣的に補償し、所望するキャリア濃度のn形半導体層を得る。また、p形リニ化硼素系半導体層に対しては、ドナーを発生させる不純物を添加して、アンドープ状態で多量に存在するア

クセプタを電氣的に補償し、所望するキャリア濃度のp形半導体層を得る。即ち、第1の伝導形とは逆の伝導形(=第2の伝導形)をもたらす不純物を添加して、キャリア濃度を低下させた第1の伝導形のリン化硼素系半導体層を得る。また、第2の伝導形とは逆の伝導形(=第1の伝導形)を与える不純物をドーピングして、キャリア濃度を低下させた第2の伝導形のリン化硼素系半導体層を得る。但し不純物をドーピングしても、リン化硼素系半導体層の元来の伝導形は変化させない。

【0010】本発明に於いて、第1または第2の障壁層として好ましく用いるのは、キャリア濃度が $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲のリン化硼素系半導体層である。そもそもアンドープ状態で残留するキャリアの濃度が高濃度であると、これを補償して低キャリア濃度とするには多量の不純物をドーピングする必要に迫られる。溶解度をを超えて多量に不純物をドーピングすれば、その不純物を主体としてなる析出物の発生を招き、表面の平坦性に優れるリン化硼素系半導体層を得るに不都合となる。従って、本発明に係わる不純物のドーピングは、そもそもアンドープ状態でキャリア濃度の比較的低いリン化硼素系半導体層が得られるようなリン化硼素系半導体層の成膜条件下で実施するのが得策である。不純物のドーピング量の制御の容易さなどの観点からすれば、アンドープ状態で大凡、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度のキャリア濃度を与える成膜条件が好適である。アンドープ状態に於けるリン化硼素系半導体層のキャリア濃度は、リン化硼素系半導体層の成長の際の成膜温度や原料供給比率、所謂、V/III比率に依存して変化させられる。キャリア濃度は、特に成膜温度の変更により大きく変化させることができる。上記の

アンドープ状態での好ましいキャリア濃度を得る成膜温度は、トリエチル硼素((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B)/ホスフィン(PH<sub>3</sub>)/水素(H<sub>2</sub>)反応系常圧MOCVD手段では、概ね、1000℃±25℃である。ドーピングの有無に拘わらず、リン化硼素系半導体層のキャリア濃度は、通常のホール効果測定法或いはC-V法等に依り測定できる。

【0011】リン化硼素系半導体層に対して、代表的なn形不純物としては、元素周期律表のIV族及びV族に属する元素がある。例えば、IV族元素として珪素(Si)や錫(Sn)を、V族元素として硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)などを例示できる。IV族元素は、リン化硼素系半導体の如くのIII-V族化合物半導体について、両性(amphoteric)不純物として働くとされている(生駒俊明、生駒 英明共著、「化合物半導体の基礎物性入門」(1991年9月10日、(株)培風館発行初版)、35頁参照)。IV族元素をn形不純物として作用させるには、リン化硼素系半導体層の成膜温度を約1000℃以下の比較的低温とすると好結果が得られる。また、リン化硼

素系半導体として代表的なリン化硼素(BP)にあって、II族元素であるマグネシウム(Mg)は、n形のリン化硼素半導体層をもたらす不純物として働かせられる。リン化硼素半導体層の気相成長時に添加したMgは硼素と揮発性の化合物を形成することに因り、同層内に多量の硼素の空孔(vacancy)を発生させる。この硼素空孔をリン原子が占有することに依り、n形キャリア(ドナー)を結果的に発生させられる。

【0012】リン化硼素系半導体層に対して、代表的なp形不純物としては、元素周期律表のII族及びIV族に属する元素がある。例えば、IV族元素として炭素(C)、珪素(Si)を例示できる。両性不純物であるIV族元素にあって、p形不純物としての作用を得るには、リン化硼素系半導体層の成膜温度を約1000℃を超える高温とするのが適する。II族元素としてベリリウム(Be)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)を例示できる。これらのII族元素は、マグネシウム(Mg)とは異なり、硼素と揮発性の化合物を形成し難く、従って、硼素空孔を占めるリン原子に因るドナー成分の発生を回避するに好都合となる。第1或いは第2の伝導形のリン化硼素系半導体層には、それぞれ第2或いは第1の伝導形をもたらす複数種の不純物を添加しても構わない。不純物の種類よりも、キャリア濃度を上記の障壁層として好適な範囲に収納させることが肝要である。

【0013】キャリア濃度を上記の障壁層として好適な範囲とに加えて、本発明では、障壁層を発光層をなすIII族窒化物半導体よりも高い屈折率のリン化硼素系半導体層から構成することとする。屈折率からみたこの構成は、大きな屈折率の発光層をより小さな屈折率の障壁層で挟持して、発光を発光層に「閉じ込める」とする従来の発光部の構成とは異なるものである(寺本 巖著、「半導体デバイス概論」(1995年3月30日、(株)培風館発行初版)、125頁参照)。本発明の構成に依れば、障壁層のキャリア濃度を好適な範囲に収納させて導電性を制御し、発光層への短絡的な素子動作電流の流通を妨げると共に、屈折率の大小関係に依り発光層の発光を平面的に拡張させられる。即ち、発光領域を拡張でき、発光強度の高いLEDを得るに好都合となる。因みに、短波長の発光をもたらすに從來から利用されている窒化ガリウム・インジウム(Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N: 0≤x≤1)をなす窒化ガリウム(GaN)及び窒化インジウム(InN)の屈折率は各々、2.5及び2.9である(上記の「半導体デバイス概論」、28頁参照)。

【0014】また、間接遷移型の半導体の放射再結合の確率は、直接遷移型のそれと比較して桁違いに低い(上記の「半導体デバイス概論」、111～112頁参照)。従って、屈折率の関係から発光層への発光の「閉じ込め」が不充分であり、縦しんば障壁層のキャリアが



励起されたとしても放射される光の強度は極めて微弱となる。即ち、障壁層を間接遷移型のリン化硼素系半導体層から構成すれば、所望する発光層からの発光以外の副次的な発光を抑制でき、単色性に優れる発光をもたらすLEDを構成できる利点が生まれる。例えば、障壁層を構成するに好適となる間接遷移型のリン化硼素系半導体材料として、n形またはp形のリン化硼素(BP)やBAlP混晶、BGaP混晶、BNP混晶或いはBAsP混晶を例示できる。また、BPの混晶比を例えば90%以上とする $B_{0.30}P_{0.70}$ 混晶等を例示できる。一般的な分光エリプソメータを使用して取得したリン化硼素の屈折率( $\eta$ )及び消衰係数( $\kappa$ )の波長依存性を図1に例示する。波長450.3nmに於けるリン化硼素層の屈折率( $=\eta$ )は3.12で、消衰係数( $=\kappa$ )は $2.93 \times 10^{-3}$ となっている。また、閃亜鉛鋅結晶型のリン化硼素の格子定数は約4.538Åであり(上記の「半導体デバイス概論」、28頁参照)、それは立方晶閃亜鉛鋅型の窒化ガリウム(GaN:格子定数 $\approx 4.510$ Å)と略同等である。これより、障壁層を単量体のBP層から構成すれば、格子ミスフィットに因る結晶欠陥の少ない良質のGaN系発光層をもたらすことができる。

【0015】障壁層は、発光層をなすIII族窒化物半導体よりも禁止帯幅を0.1eV以上、好ましくは0.2eV以上大とするリン化硼素系半導体層から構成するのが望ましい。例えば、室温での禁止帯幅を2.7eVとする窒化ガリウム・インジウム(GaInN)混晶からなる発光層に対し、室温での禁止帯幅を約3.0eVとする第1または第2の伝導形の単量体のリン化硼素層から障壁層を構成する例を挙げられる。この様な禁止帯幅の大きなリン化硼素層からは、発光層からの発光を外部へ透過するに好都合な窓(window)層を兼ねる障壁層を構成できる利点がある。(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>B/PH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>反応系常圧MOCVD法にあって、上記の如くのワイドバンドギャップ性のBP層は、成膜速度及びV/III比率を適宜、選択することにより形成できる。間接遷移型のリン化硼素系半導体の禁止帯幅は例えば、屈折率と消衰係数との積値( $=2 \cdot \eta \cdot \kappa$ )の波長依存性を利用して求められる(「III-V族半導体混晶」

(昭和63年10月25日、(株)コロナ社発行初版第1刷)83~90頁参照)。

【0016】本発明に係わるリン化硼素系半導体層は例えば、単結晶からなる基板上に設ける。基板として利用できる単結晶材料として、珪素(シリコン)、リン化ガリウム(GaP)、砒化ガリウム(GaAs)、窒化ガリウム(GaN)及びサファイア( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶)等の酸化物単結晶を例示できる。基板の表面をなす結晶面の方位は不問であるが、第1の障壁層をなすリン化硼素系半導体層を構成する結晶面の間隔と一致する結晶面が表面に露呈或いは交差している結晶面方位である

のが好ましい。導電性の基板を用いれば、基板の裏面にオーミック性電極を形成でき、簡便にLEDを構成できる。本発明の第1の実施形態として、表面を{111}結晶面とするp形の{111}-珪素単結晶を基板として、その表面に、屈折率を3.1とするp形リン化硼素からなる第1の障壁層、屈折率を2.6とする直接遷移型のGaInNからなる発光層、及び屈折率を3.1とするn形リン化硼素からなる第2の障壁層を順次積層させ、これらの各層からpn接合型DH構造の発光部を構成する例を挙げられる。

【0017】また、本発明の第2の実施形態の一例として、p形珪素単結晶基板上に、珪素をドーピングし、電氣的補償効果に依りキャリア濃度を上記の好適な範囲に調整したp形リン化硼素層からなる第1の障壁層と、n形Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N発光層と、ベリリウム(Be)をドーピングしてキャリア濃度を好適な範囲に収納されたn形リン化硼素層からなる第2の障壁層とを順次積層させて、それらの層より発光部を構成する例を挙げられる。

【0018】また、本発明の第3の実施形態の一例として、n形の導電性珪素単結晶基板上に、亜鉛をドーピングし、電氣的補償効果に依りキャリア濃度を上記の好適な範囲に調整したn形リン化硼素層からなる第1の障壁層と、n形Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N発光層と、錫(Sn)をドーピングしてキャリア濃度を好適な範囲に収納されたp形リン化硼素層からなる第2の障壁層とを順次積層させて、それらの層より発光部を構成し、基板裏面と第2の障壁層上とにオーミック(Ohmick)電極を配置してLEDを構成する例を挙げられる。

【0019】

【作用】第1の伝導形とは反対の第2の伝導形の不純物を添加して、キャリア濃度を適度に調整した第1の伝導形のリン化硼素系間接遷移型半導体層からなる第1の障壁層、或いは第2の伝導形とは反対の第1の伝導形の不純物を添加して、キャリア濃度を適度に調整した第2の伝導形のリン化硼素系間接遷移型半導体層からなる第2の障壁層は、素子動作電流を等方的に流通させ、素子動作電流の給電点の直下に在る発光層へ短絡的な流通を抑制する作用を有する。また、発光層以外からの副次的な発光を抑制する作用を有する。

【0020】

【実施例】(第1実施例)本第1実施例では、pn接合型DH構造の発光部を具備する、図2に示した断面構造を有するLED1Aを作製する場合を例にして、本発明の内容を具体的に説明する。

【0021】LED1Aを構成するにあたり、基板101には、硼素(B)ドーパでp形の{111}結晶面を有する珪素(Si)単結晶を使用した。基板101の表面上には、(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>B/PH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>反応系常圧(略大気圧)MOCVD法により、450℃で、硼素とリンとを含む緩衝層102を成長させた。緩衝層102の層

厚は約20nmとした。

【0022】緩衝層102上には、上記のMOCVD手段に依り、1000℃で珪素(Si)ドーパのp形リン化硼素(BP)層を第1の伝導形(本第1実施例では、p形)の第1の障壁層103として積層させた。珪素の原料には、ジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )—水素混合ガスを使用した。両性不純物である珪素は、1000℃の温度に於いては未だドナー不純物として作用するため、第2の伝導形(本第1実施例では、n形)を与える不純物として第1の障壁層103にドーピングした。珪素の添加量は、1000℃で成長させたアンドープのp形リン化硼素層のキャリア濃度(主に正孔濃度)が約 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であることに鑑み、約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度(主に電子濃度)を与える様に調整した。従って、第1の障壁層103の実効的なキャリア濃度は、約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となった。第1の障壁層103の層厚は、波長を約440nmとする青色光に対して約40%の反射率を与える約320nmとした。第1の障壁層103をなすp形リン化硼素層の屈折率は、波長440nmに於いて約3.14であった。また、屈折率と消費係数の波長分布から求めた室温での禁止帯幅は約3.1eVとなった。

【0023】第1の伝導形の第1の障壁層103上には、ウルツ鉱結晶型の窒化ガリウム・インジウム( $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ :  $0 \leq x \leq 1$ )からなるn形発光層104を積層した。発光層104は、トリメチルガリウム( $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ )／トリメチルインジウム( $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ )／アンモニア( $\text{NH}_3$ )／水素( $\text{H}_2$ )反応系常圧MOCVD法により、基板101の温度を800℃として成膜した。発光層104をなす $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ のインジウム(In)組成( $=1-x$ )は、下地の第1の障壁層103の表面に交差するリン化硼素(BP)の{111}結晶面の間隔( $\approx 3.20 \text{ \AA}$ )に、a軸の格子定数が一致するようにするために、0.10( $=10\%$ )に設定した。発光層104をなす $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の屈折率は約2.8であり、また禁止帯幅は約2.8eVであった。n形発光層104の層厚は約45nmとした。また、一般的な2次イオン質量分析法(SIMS)に依る元素分析から、発光層104の内部には、第1の障壁層103側から拡散して来たリン(P)の存在が認められた。リン化硼素系半導体層からなる第1の障壁層とIII族窒化物半導体層からなる発光層と中間に、障壁層から発光層へ拡散するリン或いは硼素を捕獲するための中間層を特には配置していないことに因ると思量された。

【0024】発光層104上には、引き続き975℃で上記のMOCVD手段に依り、亜鉛(Zn)ドーパのn形リン化硼素(BP)層を第2の伝導形(本第1実施例では、n形)の第2の障壁層105として積層させた。亜鉛の添加原料には、ジメチル亜鉛( $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ )—水素混合ガスを使用した。亜鉛の添加量は、975℃

で成長させたアンドープのn形リン化硼素層のキャリア濃度(主に電子濃度)が約 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であることに鑑み、約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度(主に正孔濃度)を与える様に調整した。従って、第2の障壁層105の実効的なキャリア濃度は、約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となった。第2の障壁層105の層厚は、第1の障壁層103の層厚と同等の約320nmとした。第2の障壁層105をなすn形リン化硼素層の屈折率は、波長440nmに於いて約3.13であった。また、屈折率と消費係数の波長分布から求めた室温での禁止帯は約3.0eVとなった。

【0025】次に、n形の第2の障壁層105の表面の中央部に、同層105に接触する側を金・ゲルマニウム(Au・Ge)合金膜とした、Au・Ge／ニッケル(Ni)／Auの3層重層構造からなる表面電極106を設けた。結線用の台座(pad)電極を兼ねる表面電極106は、直径を約120 $\mu\text{m}$ とする円形の電極とした。また、p形Si単結晶基板101の裏面の略全面には、裏面電極107としてアルミニウム(Al)からなるオーミック電極を配置した。Al蒸着膜の膜厚は約2 $\mu\text{m}$ とした。これより、n形発光層104をp形及びn形の第1及び第2の障壁層103、105で挟持したpn接合型DH構造の発光部を備えたLED1Aを構成した。

【0026】表面電極106と裏面電極107との間に順方向に20ミリアンペア(mA)の動作電流を通過したところ、LED1Aから波長を約440nmとする青紫帯光が発せられた。第1及び第2の障壁層の何れをも、放射再結合確率の低い間接遷移型のリン化硼素層から構成したため、上記の主たる発光以外の副次的な発光は認められず、単色性に優れる発光となった。本第1実施例では、障壁層、特に、発光を外へ取り出す方向に配置した第2の障壁層を発光層よりも禁止帯幅及び屈折率共に大きなリン化硼素を用いて構成したため、近視野発光像から、発光領域は表面電極106の射影領域を除いた発光層104の略全面に亘っているのが確認された。また、発光領域の拡張が達成された上に、第2の障壁層105のウィンドウ(window)効果に依り、一般的な積分球を利用して測定されるチップ(chip)状態での輝度は9ミリカンデラ(mcd)となり、高発光強度のLED1Aが提供されることとなった。また、順方向電圧(但し、順方向電流=20mA)は約3.6Vであり、逆方向電圧(但し、逆方向電流=10 $\mu\text{A}$ )は5V以上となった。順方向電圧は、本発明に係わる不純物を添加しない、アンドープのBP層を障壁層とするLEDに比較して、約0.5V程度の増加となった。

【0027】(第2実施例)本第2実施例では、上記の第1実施例とは伝導形を反対とする第1の障壁層及び第2の障壁層を用いてpn接合型DH構造のLEDを構成

10

20

30

40

50

する場合を例にして、本発明の内容を具体的に説明する。

【0028】本第2実施例に係るLEDの構成層の断面構造は、伝導形は異なるが図2に示したものと同一である。

【0029】本第2実施例に係るLEDを構成するにあたり、基板には、リン(P)をドーピングしたn形で{111}面を有する珪素単結晶を使用した。基板の表面上には、 $(C_2H_5)_3B/PH_3/H_2$ 反応系常圧(略大気圧)MOCVD法により、400℃で、硼素とリンとを含む緩衝層を成長させた。緩衝層の層厚は約12nmとした。

【0030】緩衝層上には、上記のMOCVD手段に依り、975℃で亜鉛(Zn)ドーピングのn形リン化硼素(BP)層を第1の伝導形(本第2実施例では、n形)の第1の障壁層として積層させた。亜鉛の添加原料には、ジメチル亜鉛( $(CH_3)_2Zn$ )— $H_2$ 混合ガスを使用した。亜鉛の添加量は、975℃で成長させたアンドープのn形リン化硼素層のキャリア濃度(主に電子濃度)が約 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であることに鑑み、約 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度(主に正孔濃度)を与える様に調整した。従って、第1の障壁層の実効的なキャリア濃度は、約 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ となった。第1の障壁層の層厚は、波長を約440nmとする青色光に対して約40%の反射率を与える約320nmとした。第1の障壁層をなすn形リン化硼素層の屈折率は、波長440nmに於いて約3.14であった。また、屈折率と消費係数の波長分布から求めた室温での禁止帯は約3.1eVとなった。

【0031】第1の伝導形の第1の障壁層上には、上記の第1実施例に記載の手段により、第1実施例と同一のGa<sub>0.90</sub>In<sub>0.10</sub>Nからなるn形発光層を積層した。

【0032】発光層の成長を $(CH_3)_3Ga$ 及び $(CH_3)_3In$ のMOCVD成長炉への供給を停止することをもって終了させた後、直ちに、それらのガリウム原料及びインジウム原料に替えて、 $(C_2H_5)_3B$ と $PH_3$ の流通を開始した。その流通の開始と同時に珪素単結晶基板の温度を800℃から毎分約90℃の速度で1000℃に昇温した。これより、基板の温度を昇温しつつ、錫(Sn)をドーピングした第2の伝導形(本第2実施例では、p形)の第2の障壁層を形成した。錫の添加原料には、テトラメチル錫( $(CH_3)_4Sn$ )を使用した。錫の添加量は、1000℃で成長させたアンドープのp形リン化硼素層のキャリア濃度(主に正孔濃度)が約 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であることに鑑み、約 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度(主に電子濃度)を与える様に調整した。従って、第2の障壁層の実効的なキャリア濃度は、約 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ となった。第2の障壁層の層厚は、第1の障壁層の層厚と同等の約320nmとした。第2の障壁層をなすp形リン化硼素層の屈折率は、波長44

0nmに於いて約3.13であった。また、屈折率と消費係数の波長分布から求めた室温での禁止帯は約3.0eVとなった。

【0033】p形の第2の障壁層の表面の中央部には、同層に接触する側を金・亜鉛(Au・Zn)合金膜とした、Au・Zn/Ni/Auの3層重層構造からなる表面電極を設けた。結線用の台座電極を兼ねる表面電極は、直径を約150μmとする円形の電極とした。また、n形Si単結晶基板の裏面の略全面には、裏面電極としてAlからなるオーミック電極を配置した。Al蒸着膜の膜厚は約2μmとした。これより、n形発光層をn形及びp形の第1及び第2の障壁層で挟持したpn接合型DH構造の発光部を備えたLEDを構成した。

【0034】表面電極と裏面電極との間に順方向に20mAの動作電流を流通したところ、LEDから波長を約440nmとする青紫帯光が発せられた。第1及び第2の障壁層の双方を間接遷移型のリン化硼素層から構成したため、上記の主たる発光以外に副次的な発光は観測されなかった。本第2実施例では、800℃から約850℃に昇温される過程に於いて、約45nmのリン化硼素層が成長された。このBP薄膜層により、昇温時におけるGa<sub>0.90</sub>In<sub>0.10</sub>N発光層からのインジウム(In)の蒸発が抑制され、予定の発光波長を得るに効果が奏された。また、本第2実施例では、第1実施例と同じく、発光を外部へ取り出す方向に配置した第2の障壁層を発光層よりも屈折率の大きなリン化硼素を用いて構成したため、近視野発光像から、発光領域は表面電極の射影領域を除いた、発光層の略全面に亘っているのが確認された。また、発光領域の拡張が達成されているに加え、発光を外部へ取り出す方向に配置した第2の障壁層を発光層よりも禁止帯幅の大きなリン化硼素を用いて構成して、発光を効率的に透過する様にしたため、一般的な積分球を利用して測定されるチップ状態での輝度は9mcdとなり、高発光強度のLEDが提供されることとなった。また、順方向電圧(但し、順方向電流=20mA)は約3.5Vであり、逆方向電圧(但し、逆方向電流=10μA)は5V以上となった。順方向電圧は本発明に係わる不純物を添加しない、アンドープのBP層を障壁層とするLEDに比較して約0.5V程度の増加となった。

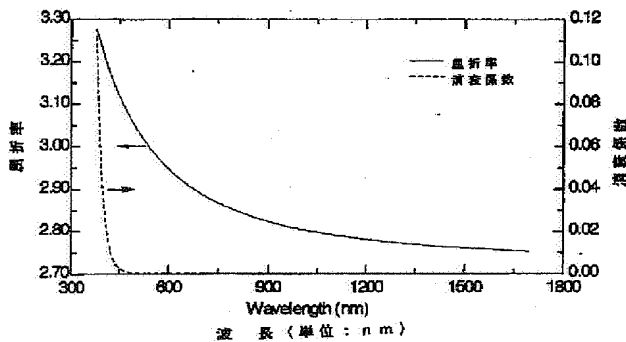
【0035】

【発明の効果】結晶基板の表面上に、硼素とリンとを構成元素として含む第1の伝導形のリン化硼素系半導体層からなる第1の障壁層と、第1または第2の伝導形のIII族窒化物半導体層からなる発光層と、第2の伝導形のリン化硼素系半導体層からなる第2の障壁層とから構成されるpn接合型のDH構造の発光部を備えたリン化硼素系半導体発光ダイオードに於いて、本発明に依れば、第1の障壁層を、上記の発光層を構成するIII族窒化物半導体以上の屈折率を有し、且つ第2の伝導形を

もたらす不純物を添加した第1の伝導形の間接遷移型のリン化硼素系半導体から構成し、また、第2の障壁層を、上記の発光層を構成するIII族窒化物半導体以上の屈折率を有し、且つ第1の伝導形をもたらす不純物を添加した第2の伝導形の間接遷移型のリン化硼素系半導体から構成することとしたので、障壁層からの副次的な発光を回避でき、素子動作電流の発光部への短絡的な流通を抑制して、素子動作電流を発光層に平面的に拡散させられると共に、屈折率の差異に依り発光を平面的に広範囲に亘り放射できることに依る、発光の単色性に優れた高発光強度のリン化硼素系半導体発光ダイオードをもたらすに効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】



\* 【図1】リン化硼素層の屈折率および消衰係数の波長依存性を示す図である。

【図2】本発明の第1実施例および第2実施例に係るLEDの断面構造を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 A LED
- 101 結晶基板
- 102 緩衝層
- 103 第1の障壁層
- 104 発光層
- 105 第2の障壁層
- 106 表面電極
- 107 裏面電極

【図2】

